RESIN COMPOSITION

Publication number: JP2003165917
Publication date: 2003-06-10

Inventor:

NOGUCHI TSUTOMU; SATO NORITAKA; MORI

HIROYUKI; MIYASHITA MAYUMI

Applicant:

SONY CORP

Classification:

- international: C08J5/00; C08K3/34; C08K3/40; C08K5/29; C08K9/00;

C08L67/00; C08L101/16; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/16; C08J5/00; C08K3/34; C08K3/40;

C08K5/29; C08K9/00; C08L67/00

- European:

Application number: JP20010368219 20011203 Priority number(s): JP20010368219 20011203

Report a data error here

Abstract of JP2003165917

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molded article having good heat resistance at a relatively high temperature, i.e., 80[deg.]C, transparency and biodegradability.

SOLUTION: The molded article is produced from a resin composition which is characterized in that it contains a resin component comprising a biodegradable resin and that it has a modulus of elasticity at 80[deg.]C of 5.0*10<SP>7</SP>Pa or higher and a haze value of 60% or lower at a thickness of 1 mm.

COPYRIGHT: (C)2003, JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-165917

(P2003-165917A)

(43)公開日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51) Int.Cl.7		識別記号		FI			• 5	テーマコート*(参考)		
C08L	101/16	ZBP		CO	8 L 1	01/16		ZBP	4F07	1
C08J	5/00	CEP	•	C 0	ВJ	5/00		CEP	4J00	2
		CER				•		CER		
C08K	3/34			CO	8 K	3/34				
	3/40					3/40			_ :	
			審査請求	未請求	請求	項の数14	OŁ	(全 9 頁)	最終頁	に続く
(21)出願番号		特願2001-368219(P200	1-368219)	(71)	人類出	000002	185			
						ソニー	株式会	社		
(22)出顧日		平成13年12月3日(2001			東京都	品川区	北岛川6丁目	7番35号		
		•		-(72)	発明者	野口:	勉 .			
						東京都	品川区	北岛川6丁目	7番35号	ソニ
						一株式	会社内		•	
				-(72)	発明者	佐藤	則孝		•	
						東京都	品川区	北岛川6丁目	7番35号	ソニ
				1		一株式	会社内			
				(74)	代理人	1000770	012			
						弁理士	岩谷	龍		
							4010		最終頁	仁義
								•	最終頁	くこ

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【課 題】 本発明は、80℃という比較的高温での耐熱性、透明性および生分解性を有する成形品を提供することも目的とする。

【解決手段】 樹脂組成分として生分解性樹脂を含み、 弾性率が80℃において5.0×10⁷ Pa以上であ り、かつ、1 mm厚でのヘイズが60%以下であること を特徴とする樹脂組成物から製造されている成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂組成分として生分解性樹脂を含み、 弾性率が80℃において5.0×107 Pa以上であ り、かつ、1mm厚でのヘイズが60%以下であること を特徴とする成形品用樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、屈折率が生分解性樹脂の屈折率 に対して±0.05以内のフィラーを含むことを特徴と する請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 フィラーが、溶融石英ガラス、ケイソウ 土および蛍石からなる群から選ばれる少なくとも1種で あることを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】 フィラーの含有率が、5~50重量%であることを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 フィラーの表面が、疎水化処理されていることを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 疎水化処理が、フィラーの表面にビニル 基を導入する処理であることを特徴とする請求項5に記 載の樹脂組成物。

【請求項7】 疎水化処理が、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤による処理であることを特徴とする請求項5に記載の樹脂組成物。

【請求項8】 生分解性樹脂が、生分解性ポリエステルであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 生分解性ポリエステルが、ポリ乳酸であることを特徴とする請求項8に記載の樹脂組成物。

【請求項10】 さらに、加水分解抑制剤を含むことを 特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項11】 加水分解抑制剤が、カルボジイミド基を有する化合物を含むことを特徴とする請求項10に記載の樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1に記載の樹脂組成物から製造されている成形品。

【請求項13】 生分解性樹脂と、屈折率が生分解性樹脂の屈折率に対して±0.05以内のフィラーとを含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項14】 生分解性樹脂を含む樹脂組成物の耐熱性の向上および透明性の確保のための、屈折率が生分解性樹脂の屈折率に対して±0.05以内のフィラーの使用。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、成形品、特に射出成形による成形品を作るための樹脂組成物に関し、より詳細には、生分解性、透明性および耐熱性を兼ね備える樹脂組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂およびその成型品が求められている。中でも、脂肪族ポリエステルなどの生分解性樹脂の研究・開発が活発に行われている。特に、ポリ乳

酸は融点が高い(170~180℃)等の特性があり、また、ポリ乳酸によって作られ特殊な加工がなされていない普通の成形品は透明であるといった特徴があり、用途によっては実用化され始めた。しかしながら、前記成形品は、耐熱性に乏しいという問題点を有していた。前記成形品を構成するポリ乳酸のガラス転移温度(Tg)が60℃前後のため、その温度を越えると変形してしまうのである。そこで、前記成形品が熱で変形しないようにするため、様々な検討がなされてきた。

【0003】例えば、ポリ乳酸などの生分解性樹脂に無機フィラーを添加することが検討されている。無機フィラーとして、耐熱性を有するマイカ等の使用が検討されている。これは、いわばコンクリートに鉄筋を入れるようなもので、樹脂に耐熱性を有する固い無機フィラーを添加することで機械特性を改善し固くして、熱で変形しにくくするのである。また他の方法として、例えば、成形中または成形後の熱処理によってポリ乳酸を結晶化させることが検討されている(例えば、特開平4-325526号公報など)。ポリ乳酸によって作られ特殊な加工が施されていない普通の成形品は、ポリ乳酸が非晶質であるため、熱変形しやすかったのであるが、ポリ乳酸を結晶化させることで固くなり、熱変形しにくくなるのである。

【0004】これらの方法を用いることにより、耐熱性が必要な用途においても、ポリ乳酸またはそれを含む組成物の実用化が始まろうとしている。しかしながら、それは透明性を必要としない用途に限られている。これらの方法で耐熱性を確保すると、透明で無くなるかまたは透明性が極端に低下してしまうからである。マイカ等の無機フィラーはポリ乳酸にとっては光学的に異物であり、光を散乱させてしまい、ポリ乳酸組成物は白濁とな

- り、元を舣乱させくしまい、ホリ孔酸和成物は白肉となる。また、ふつう、ポリ乳酸を熱処理で結晶化させる
- と、結晶サイズがミクロンオーダーらサブmm程度となり、ポリ乳酸の結晶自体が光散乱の要因となってしまい、やはり白濁となってしまう。

【0005】これまで、耐熱性と透明性の両立を目指した検討がされてはいるが、実用的に十分ではない。例えば、乳酸系ポリマーにテルペンフェノール共重合体を混合して、Tgを65℃にまで高め、耐熱性を改善する技術がある(特開2000-7903号公報)。しかしながら、電気製品の筐体や構造材の用途では、概して80℃までの耐熱性が必要であり、前記技術では耐熱性がまだ不十分である。前記公報においては、80℃における弾性率などの樹脂の機械的特性については記載されていないが、一般にTg以上の温度では樹脂の機械的特性がないが、一般にTg以上の温度では樹脂の機械的特性が極端に低下することが知られていることから、前記公報に記載の樹脂は、80℃まで温度を上げると、実用的な機械特性を維持することが困難である。以上から、従来、成形品を作るための、ポリ乳酸を代表とする生分解

性樹脂を含む樹脂組成物(以下、生分解性樹脂組成物)

においては、透明性と耐熱性とを兼ね備える実用的な組成物は無かった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、80℃という比較的高温での耐熱性と透明性とを兼ね備えている、成形品を作るための生分解性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、80℃という比較的高温での耐熱性、透明性および生分解性を有する成形品を提供することも目的とする。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的 を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、80℃における弾 性率が5.0×107 Pa以上の生分解性樹脂組成物で あれば、かかる樹脂組成物を用いて電気製品の筐体や構 造材などの用途に使用する成形品を製造した場合、実用 的な耐熱性を有する成形品が得られることを知見した。 また、厚さ1mmの板状成形体のヘイズが60%以下と なる生分解性樹脂組成物であれば、透明性を有する用途 にも十分に利用できることを知見した。つまり、本発明 者らは、上記弾性率とヘイズを満たす生分解性樹脂組成 物の創製に成功し、かかる生分解性樹脂組成物を用いて 射出成形などの方法によって製造される成形品は、透明 性が高く、室温付近で使用している間はもちろん、80 ℃程度の高温でも透明性を維持しており、かつ、80℃ 程度の高温でも実質的に変形しない耐熱性を有するとい うことを知見した。

【0008】すなわち、本発明は、(1) 樹脂組成分として生分解性樹脂を含み、弾性率が80℃において5.0×107 Pa以上であり、かつ、1mm厚でのヘイズが60%以下であることを特徴とする成形品用樹脂組成物、(2) さらに、屈折率が生分解性樹脂の屈折率に対して±0.05以内のフィラーを含むことを特徴とする前記(1)に記載の樹脂組成物、(3) フィラーが、溶融石英ガラス、ケイソウ土および蛍石からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記(2)に記載の樹脂組成物、(4) フィラーの含有率が、5~50重量%であることを特徴とする前記(2)に記載の樹脂組成物、に関する。

【0009】また、本発明は、(5) フィラーの表面が、疎水化処理されていることを特徴とする前記(2) に記載の樹脂組成物、(6) 疎水化処理が、フィラーの表面にビニル基を導入する処理であることを特徴とする前記(5)に記載の樹脂組成物、(7) 疎水化処理が、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤による処理であることを特徴とする前記(5)に記載の樹脂組成物、に関する。

【0010】また、本発明は、(8) 生分解性樹脂が、生分解性ポリエステルであることを特徴とする前記(1)に記載の樹脂組成物、(9) 生分解性ポリエステルが、ポリ乳酸であることを特徴とする前記(8)に

記載の樹脂組成物、(10) さらに、加水分解抑制剤を含むことを特徴とする前記(1)に記載の樹脂組成物、(11) 加水分解抑制剤が、カルボジイミド基を有する化合物を含むことを特徴とする前記(10)に記載の樹脂組成物、に関する。

【0011】また、本発明は、(12) 前記(1)に記載の樹脂組成物から製造されている成形品、(13) 生分解性樹脂と、屈折率が生分解性樹脂の屈折率に対して±0.05以内のフィラーとを含むことを特徴とする樹脂組成物、(14) 生分解性樹脂を含む樹脂組成物の耐熱性の向上および透明性の確保のための、屈折率が生分解性樹脂の屈折率に対して±0.05以内のフィラーの使用、に関する。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明にかかる樹脂組成物は、弾性率が80℃において約5.0×107 Pa程度以上、好ましくは、約8.0×107 Pa程度以上、より好ましくは約1.0×108 Pa程度以上であることを特長とする。ここで、上記80℃における弾性率は、樹脂組成物を用いて試験片を作製し下記測定条件で弾性率を測定し、測定温度が80℃のときの弾性率を読み取る。

試験片;長さ50mm×幅7mm×厚さ1mm 測定装置;粘弾性アナライザー RSA-II(レオメト リック社製)

測定ジオメトリー; Dual Cantilever Bending

周波数; 6.28 (rad/s)

測定開始温度;0℃ 測定最終温度;160℃ 昇温速度;5(℃/分) 歪:0.05%

【0013】本発明にかかる樹脂組成物は、1mm厚で のヘイズが約60%程度以下、好ましくは約58%程度 以下、より好ましくは約50%程度以下であることを特 長とする。ここで、前記ヘイズ値は、本発明にかかる樹 脂組成物から1mm厚の板状成形体を作製し、かかる板 状成形体のヘイズ値を、JIS K 7105に従っ て、ヘーズ・透過反射率計(村上色彩研究所製)にて測 定する。本発明において透明性とは、上述のように測定 されるヘイズが約60%程度以下と小さいことをいう。 光線透過率が高ければ透明性が高いことはもちろんだ が、本発明の樹脂組成物は、必ずしも光線透過率が高く なくても良い。すなわち、本発明にかかる樹脂組成物を 意図して着色した場合、あるいは意図せずともそのほか の添加剤によって色がついた場合、全光線透過率は小さ くなるが、透明性の指標であるヘイズへの影響が無視で きる範囲、つまり、ヘイズが上記範囲内であれば、光線 透過率は小さくてもよい。

【0014】本発明にかかる樹脂組成物には、樹脂組成分として生分解性樹脂が含まれている。本発明でいう生分解性樹脂とは、使用後は自然界において微生物が関与

して低分子化合物、最終的に水と二酸化炭素に分解する 樹脂である(生分解性プラスチック研究会、ISO/T C-207/SC3)。本発明で使用する生分解性樹脂 としては、上述のような樹脂であれば特に限定されない。具体的には、例えば、デンプン、デキストラン、キ チン等の多糖誘導体;例えばコラーゲン、カゼイン、フィブリン、ゼラチン等のペプチド等;例えばポリアミノ 酸;例えばポリビニルアルコール;例えばナイロン4、ナイロン2/ナイロン6共重合体等のポリアミド;例えばポリエステル等の生分解性樹脂が挙げられる。

【0015】中でも、本発明で使用する生分解性樹脂と しては、生分解性ポリエステルを用いることが好まし い。かかる生分解性ポリエステルとしては、例えば微生 物によって代謝されるポリエステル系の樹脂を挙げるこ とができ、中でも成形性、耐熱性、耐衝撃性をバランス よく有している脂肪族系ポリエステルを用いるのが好ま しい。上記脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリシ ュウ酸エステル、ポリコハク酸エステル、ポリヒドロキ シ酪酸、ポリジグリコール酸ブチレン、ポリカプロラク トン、ポリジオキサノン、ポリ乳酸系脂肪族系ポリエス テルなどが挙げられる。中でも、脂肪族ポリエステルと して、ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルを用いるのがさ らに好ましい。ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルとして は、具体的には、乳酸、リンゴ酸、グルコール酸等のオ キシ酸の重合体またはこれらの共重合体が挙げられ、な かでも、ポリ乳酸に代表されるヒドロキシカルボン酸系 脂肪族ポリエステルを用いることがとくに好ましい。

【0016】本発明にかかる樹脂組成物においては、上述のような生分解性樹脂のうち1種類のみが単独で含有されていても良いし、2種類以上の生分解性樹脂が含有されていても良い。2種類以上の生分解性樹脂が含有されている場合、それらの樹脂は共重合体を形成していてもよいし、混合状態をとっていてもよい。この場合、少なくとも生分解性ボリエステルが含有されていることが好ましい。具体的には、例えば、生分解性ボリエステルと、ボリアミノ酸もしくはナイロン等の生分解性ボリアミドなどのアミノ基または/およびアミド結合を有する生分解性樹脂との共重合体または混合物などが好適な例として挙げられる。

【0017】本発明で用いられる生分解性樹脂は、公知の方法に従って製造することができる。例えば、生分解性ポリエステルは、①ラクチド法、②多価アルコールと多塩基酸との重縮合、または③分子内に水酸基とカルボキシル基とを有するヒドロキシカルボン酸の分子間重縮合などの方法により製造することができる。特に、ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルは通常、環状ジエステルであるラクチド及び対応するラクトン類の開環重合による方法、いわゆるラクチド法により、また、ラクチド法以外では、乳酸の通接脱水縮合法により得ることができる。また、上記ポリ乳酸系脂肪族系ポリエステルを製造

するための触媒としては、錫、アンチモン、亜鉛、チタン、鉄、アルミニウム化合物を例示することができ、中でも錫系触媒、アルミニウム系触媒を用いるのが好ましく、オクチル酸錫、アルミニウムアセチルアセトナートを用いるのが特に好適である。ラクチド開環重合により得られるボリレー乳酸が、上記ボリ乳酸系脂肪族系ボリエステルの中でも好ましい。かかるボリレー乳酸は加水分解されてレー乳酸になり、かつその安全性も確認されているためである。しかし、本発明で使用するボリ乳酸系脂肪族系ポリエステルはこれに限定されることはなく、従ってその製造に使用するラクチドについてもし体に限定されない。

【0018】本発明にかかる樹脂組成物においては、上述のような生分解性樹脂以外の樹脂が含有されていても良い。例えば、上記ISO規定に記載されている分解速度は持たないが、10~20年という長期間でゆっくりと分解していくような樹脂が本発明にかかる樹脂組成物に含まれていてもよい。前記樹脂として、例えば、分解速度を緩和したポリ乳酸やポリブチレンサクシネート等が挙げられる。

【0019】本発明にかかる樹脂組成物においては、上述のような生分解性樹脂以外に、屈折率が前記生分解性樹脂の屈折率に対して±約0.05以内のフィラーを含むことが好ましい。フィラーを含有させることにより、樹脂組成物の耐熱性を改善することができるとともに、上述のような特定の屈折率を有するフィラーを用いることで、フィラーが生分解性樹脂に対して異物とならず、樹脂組成物の透明性を確保することができる。

【0020】本発明で用いる上記フィラーとしては、上 述のような特定の屈折率を有することに加えて、高温で の耐熱性を持つものが好ましい。ここで言う高温での耐 熱性とは、80℃程度の使用時における高温状態だけで なく、例えば180℃程度の樹脂組成物を製作するとき の熱混練での高温状態における耐熱性を意味する。さら に、フィラーは剛直であることが好ましい。かかる剛直 で耐熱性に優れているフィラーとしては、無機系フィラ ーが好適な例として挙げられる。無機系フィラーとして は、例えば、無機性の結晶あるいは非晶のものを用いる ことができる。例えば、無機系フィラーの材質として は、ガラス、水晶、サファイア、エメラルド等を例示で きる。このほか、ダイアモンドといった無機性炭素の結 晶も例示できる。本発明で用いるフィラーは、上述のよ うな特定の屈折率および耐熱性に加えて、さらに、吸湿・ 性の無いこと、水溶性でないことという条件も満たすこ とが好ましい。例えば、塩化ナトリウムの結晶は、透明 で耐熱性も有するが、水溶性であるから、水に容易に溶 解しないような処理を施したものを用いることが好まし 11

【0021】本発明において、用いる生分解性樹脂の種類に応じて、前記生分解性樹脂の屈折率に対して±約

0.05以内の屈折率を有するフィラーを適切に選択することは、当業者であれば容易に行うことができる。例えば、本発明で用いる生分解性樹脂がポリ乳酸である場合、フィラーとしては、溶融石英ガラス、ケイソウ土もしくは蛍石、またはこれらの混合物が屈折率の整合性の点で適する。また、材質がガラスのフィラーなど、公知技術により比較的容易にその屈折率を変えることができる場合は、用いる生分解性樹脂の屈折率に整合させたフィラーを用意すればよい。屈折率を調整する方法は、何ら限定されるものではなく、公知の技術を適宜用いればよい。

【0022】本発明で用いるフィラーは、無色であっても有色であってもよいが、無色の樹脂組成物を得たい場合、また色付きの樹脂組成物を得たい場合の両方を考慮すれば、無色のフィラーが好ましい。色付きの樹脂組成物が必要な場合、固有の色を有するフィラーを用いることもできる。本発明にかかる樹脂組成物を着色するため、本発明で用いるフィラーを公知の方法で予め着色しておいてもよい。とくに、ガラスは各種の公知方法で容易に色をつけられるので、色付きの樹脂組成物を得たい場合に、フィラーとして好適に用いられる。

【0023】本発明で用いるフィラーの大きさは特に限 定されず、任意の大きさのものを使用することができる が、例えば、粒径が約1~500μm程度、より好まし くは約5~100μm程度、さらに好ましくは約10μ m程度である。粒径が小さすぎるとフィラーが凝集する という問題が懸念され、また、例えばmmオーダーのよ うに大きすぎると樹脂組成物の機械特性が改善しにくく なることから、上記範囲が好ましい。また、本発明で用 いるフィラーの形状は、球形はもちろん、だ円、針状ま たは板状など、任意の形状であってよい。さらに、本発 明においては、フィラーの樹脂組成物における含有割合 は、後述する実施例の結果から、約5重量%程度以上が 好ましく、より好ましくは約10重量%程度以上であ る。また、その上限は、本発明にかかる樹脂組成物にお いて、主成分が生分解性樹脂となるよう、約50重量% 程度とすべきである。

【0024】本発明で用いるフィラーは、その表面が疎水化処理されていることが好ましい。本発明において好適に用いられる生分解性樹脂である脂肪族ポリエステルは疎水性であるため、フィラーの表面を疎水化処理することにより、フィラーの分散性が向上し、生分解性樹脂とフィラーとが均一に混じりあい、本発明にかかる樹脂組成物の透明性を高めることができるという利点がある。特に、前記疎水化処理により、フィラーの表面にビニル基が導入されることが好ましい。ビニル基が導入されたフィラー、特にゼニル基が導入されたガラスフィラーを含有させることにより、樹脂組成物の透明性を維持しながら、樹脂組成物の耐熱性をより改善できる。

【0025】上記本発明で用いるフィラーの表面を疎水

化処理する方法としては、公知の方法を用いてよい。具体的に、前記方法としては、例えば、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤による処理方法が挙げられる。特に、本発明においてガラスフィラーを用いる場合は、前記方法によりフィラー表面を疎水化処理することが好ましい。上記疎水化処理において、使用されるシランカップリング剤としては特に限定されず、公知のものを用いてよいが、下記式(1);

【化1】

(式中、Xは有機官能基を表し、Rは炭化水素残基を表す。)で示されるシラン化合物からなるシランカップリング剤が好ましい。上記式(1)中のXで示される有機官能基は、疎水性基が好ましい。また、上記式(1)中のRで示される炭化水素残基としては、例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレンもしくはテトラメチレン等の直鎖状又は分岐鎖状C1~6アルキレン基等のアルキレン基;例えば、シクロヘプテン、シクロヘキセン、シクロペンテンもしくはシクロアルケン残基;例えば、シクロヘアンで、シクロペンテン等のC4~10シクロアルケン一て1~6アルキル基等のシクロアルケンーで1~6アルキル基等のシクロアルケンーアルキル残基等が挙げられる。これらのシランカップリング剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0026】チタネートカップリング剤としては、イソ プロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピ ルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロ ピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネー ト、テトライソプロピルビス (ジオクチルホスファイ ト) チタネート、テトラオクチルビス (ジトリデシルホ スファイト) チタネート、テトラ (2, 2-ジアリルオ キシメチルー1ーブチル) ビス (ジートリデシル) ホス ファイトチタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェ ート) オキシアセテートチタネート、ビス (ジオクチル) パイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピ ルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタク リルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソス テアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ (ジオクチルホスフェート) チタネート、イソプロピル トリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ (N ーアミドエチルアミノエチル) チタネート、ジクミルフ ェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイ ルエチレンチタネート等を挙げることができる。

【0027】本発明において、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤による表面処理方法は特に限定されない。一般的な表面処理方法として、フィラーを分散化した水溶液に、上記カップリング剤を直接又は有

機溶剤に希釈して添加してもよいし、ヘンシェルミキサ ーまたはVブレンダー等でフィラーを強制撹拌している ところに、適量の上記カップリング剤を直接又は有機溶 剤で希釈して添加してもよい。また乾燥炉から出てきた フィラーに直接カップリング剤をスプレーしてもよい。 【0028】本発明にかかる樹脂組成物には、その中に 含まれている生分解性樹脂の加水分解を抑制する加水分 解抑制剤が含有されていることが好ましい。かかる加水 分解抑制剤としては、生分解性樹脂の加水分解を抑制す ることができれば、特に限定されないが、例えば、生分 解性樹脂中の活性水素と反応性を有する化合物が挙げら れる。前記化合物を加えることで、生分解性樹脂中の活 性水素量が低減し、活性水素が触媒的に生分解性樹脂を 構成する高分子鎖を加水分解することを防ぐことができ る。ここで、活性水素とは、酸素、窒素等と水素との結 合(N-H結合やO-H結合)における水素のことであ り、かかる水素は炭素と水素の結合(C-H結合)にお ける水素に比べて反応性が高い。より具体的には、生分 解性樹脂中の例えばカルボキシル基:-COOH、水酸 基:-OH、アミノ基:-NH2、またはアミド結合: -NHCO-等における水素が挙げられる。

【0029】前記加水分解抑制剤としては、例えば、カ ルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、オキソゾ リン系化合物などが適用可能である。特にカルボジイミ ド化合物が生分解性高分子化合物と溶融混練でき、少量 の添加で生分解性樹脂の加水分解をより抑制できるため に好ましい。前記カルボジイミド化合物は分子中に一個 以上のカルボジイミド基を有する化合物であり、ポリカ ルボジイミド化合物をも含む。このカルボジイミド化合 物に含まれるモノカルボジイミド化合物としては、ジシ クロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジ イミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソプチルカルボ ジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジフェニルカル ボジイミドまたはナフチルカルボジイミドなどを例示す ることができ、これらの中でも、特に工業的に入手が容 易であるジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロ ピルカルボジイミドが好ましい。

ート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルへ キサメチレンジイソシアネート、1,3-シクロへキシ レンジイソシアネート、1,4-シクロへキシレンジイ ソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメ チルキシリレンジイソシアネート、水素添加キシリレン ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロ ンジイソシアネート、4,4'-ジシクロへキシルメタ ンジイソシアネートまたは3,3'-ジメチルー4, 4'-ジシクロへキシルメタンジイソシアネート等が挙 げられる。

【0031】上記オキサゾリン系化合物としては、例え ば、2、2'-0-フェニレンピス(2-オキサゾリ) ン)、2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリ ン)、2,2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリ ン)、2,2'-p-フェニレンピス(4-メチル-2 ーオキサゾリン)、2,2'-m-フェニレンビス(4 -メチル-2-オキサゾリン)、2,2'-p-フェニ レンビス(4,4'ージメチルー2ーオキサゾリン)、 2, 2'-m-フェニレンピス(4, 4'-ジメチルー 2-オキサゾリン)、2,2'-エチレンビス(2-オ キサゾリン)、2,2'ーテトラメチレンビス(2-オ キサゾリン)、2,2'-ヘキサメチレンビス(2-オ キサゾリン)、2,2'-オクタメチレンビス(2-オ キサゾリン)、2,2'-エチレンビス(4-メチルー 2-オキサゾリン)または2,2'-ジフェニレンビス (2-オキサゾリン)等が挙げられる。

【0032】上述のような加水分解抑制剤は、公知の方 法に従って容易に製造することができ、また市販品を適 宜使用することができる。本発明で用いる加水分解抑制 剤の種類または添加量により、本発明にかかる樹脂組成 物の生分解速度を調整することができるので、目的とす る製品に応じ、配合する加水分解抑制剤の種類および配 合量を決定すればよい。具体的には、加水分解抑制剤の 添加量は、約5重量%以下、好ましくは約1重量%であ る。また、前記加水分解抑制剤は、上記化合物を単独で 使用してもよいし、二種以上を併用してもかまわない。 【0033】本発明にかかる樹脂組成物には、樹脂組成 物の透明性や耐熱性、または加水分解抑制剤を含有させ た場合はその加水分解抑制作用を損なわない限りにおい て、所望により、例えば酸化防止剤、光安定剤、紫外線 吸収剤、顔料、着色剤、帯電防止剤、離型剤、香料、滑 剤、難燃剤、充填剤または抗菌抗カビ剤など、従来公知 の各種添加剤が配合されていても良い。

【0034】本発明にかかる樹脂組成物を原料となる各成分から製造する方法としては、原料である生分解性樹脂、所望によりフィラーや加水分解抑制剤などを混合し、押出機を用いて溶融混練するという方法が挙げられる。このほか、上記製造方法としては、いわゆる溶液法を用いることもできる。ここでいう溶液法とは、各成分を分散溶解できる任意の溶媒を用いて、原料となる各成

分及び溶媒を良く撹拌し、スラリーを作り、溶媒を乾燥除去する方法である。しかし、本発明の樹脂組成物を製造する方法としては、これら制限されるものではなく、これら以外の従来知られている方法を用いることができる。

【0035】上述した本発明にかかる樹脂組成物を用い て、成形品を製造することができる。該本発明にかかる 成形品は、本発明にかかる樹脂組成物を用いて公知の成 形方法により製造することができる。具体的に、本発明 にかかる成形物の成形方法としては、例えば、押出成形 または射出成形等が挙げられ、中でも特に射出成形が好 ましい。より具体的には、押出成形は、常法に従い、例 えば単軸押出機、多軸押出機またはタンデム押出機等の 公知の押出成形機を用いて行うことができる。また、射 出成形は、常法に従い、例えばインラインスクリュ式射 出成形機、多層射出成形機または二頭式射出成形機等の 公知の射出成形機にて行うことができる。本発明にかか る成形品の成形条件は、成形方法に応じて公知の条件に 従えばよい。ポリ乳酸を主成分として含む本発明にかか る樹脂組成物を用いて、例えばウォークマンなどの小型 オーディオ機器の筐体を射出成形により製造する場合、 射出成形の条件としては、投入口温度約160℃程度、 中間温度約170℃程度、ノズル温度約175℃程度、 射出圧約2200kg/cm2程度、型締圧約120k g/c m² 程度、金型温度約50~80℃程度を例示で きる。

[0036]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明は下記実施例に限定されないことはいう までもない。

<実施例1>生分解性樹脂として、ポリ乳酸(株式会社島津製作所製 商品名H100J)を用いた。このポリ乳酸は、分子量が20万で、屈折率は室温で1.452である。また、フィラーとして、ガラスフィラー(株式会社龍森製 商品名CRS1057)を用いた。これは、屈折率が1.458の溶融石英ガラスからなる、平均粒径がおよそ6μmの球形のガラスフィラー(株式会社龍森製 商品名PLR-6)の表面に、シランカップリング剤処理によりビニル基を導入したものである。さらに、加水分解抑制剤として、カルボジイミド(日清紡績株式会社製 商品名カルボジライト10B)を用いた。これらの混合割合は、ポリ乳酸100重量部に対して、ガラスフィラーが10重量部、加水分解抑制剤が1重量部である。これらを混合後、加熱混練し、ペレット化し、本発明にかかる樹脂組成物を得た。

【0037】<実施例2,3>ガラスフィラーの含有量を、実施例2では20重量部、実施例3では30重量部

としたこと以外は、実施例1と全く同様にして本発明に かかる樹脂組成物を得た。

【0038】〈実施例4、5〉フィラーとして、表面に ビニル基が導入されているガラスフィラーの代わりに、 実施例4では表面にメチル基が導入されているガラスフィラーを、実施例5では表面にアクリル基が導入されて いるガラスフィラーを用いたこと以外は、実施例1と全 く同様にして本発明にかかる樹脂組成物を得た。

【0039】 < 比較例 > ガラスフィラーを含有しなかったこと以外は、実施例1と全く同様にして樹脂組成物を得た。

【0040】〈耐熱性、透明性の試験〉上述のようにして得られた実施例1~5および比較例の樹脂組成物のそれぞれについて、下記のようにして耐熱性および透明性の試験を行った。樹脂組成物5gを、ホットプレス機にて180℃で溶融させ、厚さ1(~0.9)mm、直径約7cmの板を得た。この板から機械加工により試験片を切り出して、弾性率を測定した。弾性率の測定方法は次のとおりである。

試験片; 長さ50mm×幅7mm×厚さ1mm 測定装置; 粘弾性アナライザー RSA-II (レオメト リック社製)

測定ジオメトリー; Dual Cantilever Bending

周波数; 6.28 (rad/s)

測定開始温度;0℃ 測定最終温度;160℃ 昇温速度;5(℃/分)

歪:0.05%

なお、この測定方法は、引張弾性測定と曲弾性測定とが 加味されたものである。上記測定において、測定温度が 80℃のときの弾性率を読み取り、樹脂組成物の耐熱性 を示す指標とした。

【0041】樹脂組成物の透明性を示す指標として、上記試験片のヘイズをJIS K 7105に従って、ヘーズ・透過反射率計(村上色彩研究所製)にて測定した。また、参考として樹脂組成物の透明性を示す他の指標として、全光線透過率についても測定した。全光線透過率は、JIS K 7105に従って、ヘーズ・透過反射率計(村上色彩研究所製)にて測定した。測定の際の試験片としては、樹脂組成物をホットプレス機にて180℃で溶融させ、厚さ1mm、直径約30mmの樹脂板を作製し、さらに、前記樹脂板の表面を平滑にするために、ごく薄いガラス板(t=0.12~0.17mm)で前記樹脂板の表面をカバーしたものを用いた。【0042】上記耐熱性および透明性試験の結果を下記

【0042】上記耐熱性および透明性試験の結果を下記 表に示す。

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例 5	比較例
フィラーの表面導入基	ビニル基	ピニル基	ピニル基	メチル基	アクリル基	フィラーなし
フィラーの添加量 (重量%)	10	2 0	3 0	10	10	0
80℃の弾性率 (Pa):	1.0×10 ⁸	1.1×10 ⁸	2.0×10 ⁸	8.0×10 ⁷	8. 0×10 [†]	· 2.0×10 ⁷
ヘイズ (%)	3 5	47	58	4 5	37	3 2
全光線透過率(%)	· 84	8 2	8 1	82	8 6	8 4

【0043】弾性率が80℃において5.0×107P a以上、かつ、前記樹脂組成物からなる1mm厚の板状 成形体のヘイズが60%以下という条件を満たす実施例 1~5の樹脂組成物からなる成形品は、耐熱性が十分で あり、熱で変形しにくい。また、かかる成形品はヘイズ が低いことから、実施例1~5の樹脂組成物は透明性が 要求される用途にも十分に使用することができる。一 方、比較例の樹脂組成物を用いて得られた成形品は、耐 熱性にやや劣る。

【0044】 〔耐加水分解性試験〕 実施例1~5の樹脂 組成物から得られる上記厚さ1(~0.9)mm、直径 約7cmの板の耐加水分解性を、加速試験による方法で

評価した。80℃、湿度80%の条件で48時間エージ ングし、分子量を測定した。このエージングでも、分子 量の顕著な低下は観察されなかった。室温付近で使用す る場合は、本加速試験より穏和な条件であるため、実施 例1~5の樹脂組成物の耐加水分解性は問題無いと判断 できる。

{0045}

【発明の効果】本発明によれば、80℃という比較的高・ 温での耐熱性と透明性とを兼ね備えている生分解性樹脂 組成物を提供することができる。また、かかる樹脂を用 いれば、80℃という比較的高温での耐熱性、透明性お よび生分解性を有する成形品を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成15年1月6日(2003.1.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

[0036]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明 するが、本発明は下記実施例に限定されないことはいう までもない。

<実施例1>生分解性樹脂として、ポリ乳酸(三井化学) 株式会社製 商品名H100J)を用いた。このポリ乳 酸は、分子量が20万で、屈折率は室温で1.452で

ある。また、フィラーとして、ガラスフィラー(株式会 社能森製 商品名CRS1057)を用いた。これは、 屈折率が1.458の溶融石英ガラスからなる、平均粒 径がおよそ6μmの球形のガラスフィラー(株式会社龍 森製 商品名PLR-6)の表面に、シランカップリン グ剤処理によりビニル基を導入したものである。さら に、加水分解抑制剤として、カルボジイミド(日清紡績 株式会社製 商品名カルボジライト10日)を用いた。 これらの混合割合は、ポリ乳酸100重量部に対して、 ガラスフィラーが10重量部、加水分解抑制剤が1重量 部である。これらを混合後、加熱混練し、ペレット化 し、本発明にかかる樹脂組成物を得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

CO8K 5/29

9/00

COSL 67/00

C08K 5/29

9/00

COSL 67/00

(72)発明者 森 浩之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内

(72)発明者 宮下 真由美

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ 一株式会社内

F ターム(参考) 4F071 AA43 AB26 AB28 AB30 AC12 AC16A AD02 AD06 AD07 AE17 AE22 AE22A AF01 AF20 AF30 AF31 AF45 AF52 AH12 AH19 BB05 BB06 BC07 BC12

4J002 AB041 AB051 AD001 BE021 CF031 CF181 CF191 CL011 CL021 DD036 DJ006 DJ036 DL006 ER007 EU217 FB106 FB166 FB176 FB206 FB216 FD016 FD207